

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003276 A1(51) 国際特許分類:
1/72, D01F 9/08, F01N 3/28

D04H 1/42,

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008135

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大橋 寛之 (OHASHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒949-0393 新潟県 西頸城郡 青海町大字青海 2209 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 斎藤 智夫 (SAITO, Tomoo) [JP/JP]; 〒949-0393 新潟県 西頸城郡 青海町大字青海 2209 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 藤 浩一 (FUJI, Koichi) [JP/JP]; 〒949-0393 新潟県 西頸城郡 青海町大字青海 2209 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(22) 国際出願日:

2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-190348 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都 千代田区 神田東松下町 38 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都 千代田区 有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: INORGANIC STAPLE FIBER ACCUMULATION FOR HOLDING MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND HOLDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 保持材用無機質短繊維集積体、その製造方法、及び保持材

(57) **Abstract:** An accumulation whose fiber deterioration is low even at long-term compression holding performed while heating at about 1000°C; and a holding material, such as a catalyst support of catalyst converter or a honeycomb body of DPE, comprising the accumulation. In particular, an inorganic staple fiber accumulation for holding material, comprising an accumulation of inorganic staple fibers whose chemical composition comprises 74 to 86 mass% of alumina component and 26 to 14 mass% of silica component and whose mineral composition comprises 15 to 60 mass% of mullite, wherein the accumulation exhibits an average fiber diameter of 2 to 8 μm , 99% or more (including 100%) of the fiber count composed of fibers of 1.5 to 15 μm diameter, and exhibits a specific surface area of 10 m^2/g or less; a process for producing the same; and a holding material comprising a sheet molding comprising the accumulation having an organic binder incorporated therein characterized in that the inorganic staple fibers are employed.

(57) 要約:

1000℃程度の加熱下で長期の圧縮保持でも繊維劣化の小さい集積体と、それを用いた触媒コンバータの触媒担体やDPEのハニカム体等の保持材を提供する。化学組成がアルミナ成分74～86質量%で、シリカ成分26～14質量%であり、鉱物組成がムライト15～60質量%を含む無機質短繊維の集積体からなり、該集積体の平均繊維径が2～8 μm で、本数の99%以上(100%を含む)が繊維径1.5～15 μm の繊維で構成されており、比表面積が10 m^2/g 以下である保持材用無機質短繊維集積体。その製造方法、及びこの集積体に有機バインダーを含有させたシート状成形体からなる保持材であり、しかも無機質短繊維のことを特徴とする。



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

保持材用無機質短繊維集積体、その製造方法、及び保持材

技術分野

本発明は、保持材用無機質短繊維集積体、その製造方法、及び保持材に関する。本発明が対象とする保持材としては、自動車排気ガス浄化用触媒コンバータ（以下、触媒コンバータという。）用触媒担体の固定用保持材、ディーゼルパティキュレートフィルタ（以下、DPFという。）用ハニカム体の固定用保持材、更には高温耐火物用の目地材等である。

背景技術

従来、触媒コンバータは、内燃機関からの排気ガス中に含まれるCO、NO_x等の有害成分を無害化させるのに使用されている。触媒コンバータの構造は、触媒担体とこの触媒担体の外側を覆う金属製シェルとの間に保持材が配置されてなるものであり、保持材の役割は触媒担体の振動等による破損防止と排気ガスのリーク防止等である（特開平11-82006号公報）。保持材は、燃費向上のための排気ガス高温化への対応、長時間の使用安定性等の観点から、アルミナ質繊維積層体が普及しつつある（特開平7-286514号公報）。

近年、排気ガスの高温化は一段と進み、また実用化が進みつつあるDPFにおいては、捕集されたパティキュレートを1000℃程度で焼失させなければならないため、保持材にはこれまで以上に高温下における耐久性が要求される。加えて、排気ガスによる風蝕に対しても耐久性が要求される。

一方、アルミナ質繊維の耐熱温度は、加熱下での繊維の収縮率等から、1300～1700℃程度とされており、1000℃程度の雰囲気での使用には十分に対応できると考えられていた。ところが、本発明者らは、DPFの保持材のように、1000℃程度の加熱下で長期に圧縮力が加わるような場合には、疲労破壊やクリープ現象等に由来すると考えられる繊維の劣化が予想以上に著しく進んでいることを見いだした。このため、外見では異常が認められなくても、保持材の微細劣化によって復元力（反発圧力）が小さくなっており、ハニカム等を十分な

反発圧力を持って保持することができず、その部分から排気ガスがリークする恐れがあった。さらには、排気ガスに保持材が長時間さらされることにより、保持材が徐々に風蝕され、ハニカム等と保持材との間に隙間ができ、排気ガスのリークやハニカム等が抜け落ちる恐れがあった。

本発明の目的は上記に鑑み、1000℃程度の加熱下で長期に圧縮力が加わるような場合でも、繊維劣化が小さく、かつ耐風蝕性に優れた保持材を提供することである。

本発明の他の目的は、その保持材を製造するのに用いられる無機質短繊維集積体とその製造方法を提供することである。

発明の開示

本発明の上記の目的は、集積体が特定の比表面積を有し、かつ集積体を構成する無機質短繊維の所定数以上が特定の繊維径を有し、しかも、該無機質短繊維が特定の化学組成を有し、かつ平均繊維径が特定の範囲にある集積体を使用することによって達成されることが見出された。また、該無機質短繊維集積体は、特定組成の紡糸原液を特定構造の中空円盤から特定条件で吐出して繊維化し、それを特定条件で乾燥・集積・焼成することにより製造されることが見出された。

かくして、本発明は、以下の要旨を有することを特徴とする。

(1) 無機質短繊維の集積体であって、その比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつその99%以上(100%を含む)の本数が繊維径 $1.5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の無機質短繊維からなり、しかも無機質短繊維の化学組成がアルミナ成分74～86質量%で、シリカ成分26～14質量%であり、鉍物組成がムライト15～60質量%であり、平均繊維径が $2\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする保持材用無機質短繊維集積体。

(2) 集積体50gを直径80mm×深さ150mmのステンレス製円筒容器に入れ、その上面から圧力をかけていき、20MPaに達したら解放して、圧碎された無機質短繊維集積体の水簸分級を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量 0.50 l/min のときが10質量%以下、流量 1.38 l/min のときが5質量%以下、流量 5.54 l/min のときが1質量%以下である上記(1)に記載の集積体。

(3) 集積体 5 g を 400 ml の水中で、1000 rpm で 10 min 攪拌した後、500 ml のメスシリンダーに移し、水を追加して全容積を 500 ml にしてから 30 分間静置し、その沈降容積から求めた、繊維強度の指標である水中カサ比重が 0.012 ~ 0.025 である上記 (1) 又は (2) に記載の集積体。

(4) 透過率 80 % 以上のオキシ塩化アルミニウム水溶液と、透過率 75 % 以上のシリカゾルと、紡糸助剤とを混合して、アルミナ：シリカの質量比が 74 ~ 86 % : 26 ~ 14 % (両者の合計 100 %) で、粘度が 1000 ~ 8000 mPa・s の紡糸原液を調製し、これを円周面に直径 0.10 ~ 0.30 mm の孔を複数個設けられてなる中空円盤から、該中空円盤を周速 30 ~ 80 m/sec で回転させつつ、紡糸原液を 1 孔あたり 8 ~ 20 ml/hr で供給・吐出させて繊維化し、それを乾燥・集積・焼成することを特徴とする上記 (1)、(2) 又は (3) に記載の集積体の製造方法。

(5) 焼成が、連続炉を用い、その前半部において、炉内の風速が 1 ~ 5 m/sec の条件下で、室温から 800 ~ 1000 °C まで 10 ~ 20 °C/min で昇温した後、続けて連続炉の後半部において、最高温度 1200 ~ 1300 °C まで 20 ~ 30 °C/min で昇温し、最高温度で 15 ~ 30 分間保持して行うものである上記 (4) に記載の製造方法。

(6) 上記 (1)、(2) 又は (3) に記載の集積体の空隙部に、有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなることを特徴とする保持材。

(7) 保持材が、自動車排気ガス浄化用触媒コンバータの触媒担体の固定用保持材、又はディーゼルパティキュレートフィルタ用ハニカムの固定用保持材である上記 (6) に記載の保持材。

発明を実施するための形態

以下、更に詳しく本発明について説明する。

本発明の保持材用無機質短繊維集積体 (以下、単に、集積体ともいう。) を構成する無機質短繊維の化学組成は、アルミナ成分が 74 ~ 86 質量%、好ましくは 78 ~ 82 質量% であり、シリカ成分が 26 ~ 14 質量%、好ましくは 22 ~ 18 質量% である。このような化学組成は、紡糸原液調製時のオキシ塩化アルミニウム水溶液とシリカゾルとを、所望するアルミナ/シリカ比に混合すること

によって達成することができる。このような化学組成にすることにより、耐熱性が高く、高温排気ガスによる劣化も少なくなり、この集積体で製造された保持材は、圧縮力が印加された際、その反発圧力が大きくなると共に、排気ガスによる風蝕が抑えられるため、保持材の緩衝機能、触媒担体やハニカムの保持性能が向上する。ここで、アルミナ成分とシリカ成分の合計は100質量%であることが好ましいが、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 等を合計で1質量%未満まで許容できる。

また、無機質短繊維の鉱物組成は、ムライト15～60質量%、好ましくは20～40質量%であり、残部はアルミナ、シリカに由来するスピネル型化合物、中間アルミナ、結晶性の低いシリカ鉱物、非晶質等の一種又は二種以上である。ムライトが15質量%未満であると、1000℃程度の加熱下、長期の圧縮保持での反発圧力は著しく低下する。また、60質量%を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって破壊が起こりやすくなり、また、排気ガスによる保持材の風蝕が顕著になり、保持材の緩衝機能が劣化しやすくなる。鉱物組成は、集積体の前駆体繊維の最高焼成温度を変えることによって調整することができる。ここで、ムライトの測定は、CuK α 線によるX線回折法によってムライトのピーク強度を求め、既知のムライト組成アルミナ短繊維のピーク強度で作成した検量線から求めることができる。

また、無機質短繊維の平均繊維径が2～8 μm であることが必要である。平均繊維径が2 μm 未満であると、それを用いて製造された保持材の厚み方向に圧縮を行った場合の反発圧力が小さくなり、ハニカム等の保持力が不十分となる。また、平均繊維径が8 μm を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって破壊が起こりやすくなり、さらには保持材の単位体積あたりの無機質短繊維の本数が少なくなることで、反発圧力が著しく低下し、ハニカム等の保持力が不十分となる。好ましい平均繊維径は2.5～5 μm である。ここで、平均繊維径とは、1000本以上の無機質短繊維のSEM写真から計測した繊維径の平均値として定義される。

本発明の集積体は、上記無機質短繊維の集合体であり、比表面積が10 m^2/g 以下であり、しかも、本数の99%以上(100%を含む)が繊維径1.5～15 μm の無機質短繊維から構成されている。

集積体の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって、ハニカム等の保持力が不十分となる。また、後述する水中カサ比重も大きくなる。好ましい比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。ここで、比表面積はBET法により測定される。

集積体の無機質短繊維の本数の99%以上(100%を含む)が繊維径 $1.5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ で構成されていないと、すなわち集積体を構成している無機質短繊維の繊維径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満と $15\text{ }\mu\text{m}$ 超の合計が1質量%未満でないと、ハニカム等の保持力に機能しない繊維が多く含まれることとなり、それを用いて製造された保持材の厚み方向に圧縮を行った場合の反発圧力が小さくなり、ハニカム等の保持力が不十分となる。また、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって保持材の緩衝機能の劣化が起こりやすくなる。なかでも、無機質短繊維の本数の99%以上(100%を含む)が繊維径 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ で構成されていることが特に好ましい。かかる無機質短繊維の本数99%以上(100%を含む)の繊維径は、1000本以上の無機質短繊維のSEM写真から計測することができる。

集積体の上記繊維径の本数の調整は、後述される本発明の集積体の製造方法において、紡糸原液の粘度 $1000\sim 8000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、中空円盤の円周に設けられる孔の直径 $0.1\sim 0.3\text{ mm}$ 、1孔あたりの供給・吐出量 $8\sim 20\text{ ml/hr}$ 、中空円盤の周速 $30\sim 80\text{ m/sec}$ の範囲内において、それらの因子の一又は二以上を制御することによって行うことができる。また、比表面積の調整は、焼成前の無機質短繊維の集積体(以下、「前駆体繊維」ともいう。)を、連続炉の前半部において、炉内の風速が $1\sim 5\text{ m/sec}$ の条件下で、室温から $800\sim 1000^\circ\text{C}$ まで $10\sim 20^\circ\text{C/min}$ で昇温し、これによって主として水分、塩素、紡糸助剤等を除去し、その後、続けて連続炉の後半部において、最高温度 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ まで $20\sim 30^\circ\text{C/min}$ で昇温し、その最高温度で $15\sim 30$ 分間保持する際、それらの因子の一又は二以上を制御することによって行うことができる。

上記のような集積体のなかでも、試料 50 g を直径 $80\text{ mm}\times$ 深さ 150 mm のステンレス製円筒容器に入れ、その上面に板を置いて圧力をかけていき、 20 MPa に達したら解放して、圧砕された集積体の水簸分級(沈降分級法的一种)を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量 0.50 l/min の

ときが好ましくは10質量%以下、流量1.38 l/minのときが好ましくは5質量%以下、流量5.54 l/minのときが好ましくは1質量%以下であるものが好適であることが判明した。特に、それぞれ、水の流量1.38 l/minのときに回収される固形物が1質量%以下、流量5.54 l/minのときが0.1質量%以下であるものが好適である。

ここで、水の流量0.50 l/minとは、球形30 μ mに相当する分級点であり、流量1.38 l/minとは球形50 μ m、流量5.54 l/minとは球形100 μ mに相当する分級点である。この手法を用いることで、集積体を構成している無機質短繊維の繊維径分布を容易に評価することが可能となり、各水の流量における回収物量が少ないものほど、ハニカム等の保持力が高まったものとなる。このような好適な集積体は、後述される本発明の集積体の製造方法において、特に紡糸原液の粘度を1000~8000 mPa \cdot s、中空円盤の周速30~80 m/secにコントロールすることによって製造することができる。

さらに、上記のような集積体のなかでも、集積体5 gを400 mlの水中で、攪拌機を用いて1000 rpmで10 min攪拌した後、500 mlのメスシリンダーに移し、水を加えて全容積を500 mlにしてから、30分間静置し、その沈降容積から求めた、繊維強度の指標である水中力サ比重が好ましくは0.012~0.025であり、特に好ましくは0.013~0.020であるものが好適であることが判明した。ここで、試料5 gの計量は、集積体の幅方向に均等間隔に、1箇所あたり、幅15 mm \times 長さ50 mm \times 厚さが上層から下層までの自形、の寸法の試料を4箇所カッターナイフ等で切り出し、これらの合計が5 gとなるように、これらの4試料を組み合わせ行う。

集積体の水中力サ比重が0.025を超えると繊維強度が弱くなり、このような集積体から作製したシート状成形体の保持材は、排気ガスにより風蝕されやすくなり、ハニカム等との間に隙間ができ、排気ガスのリークや、ハニカム等が抜け落ちる恐れがある。また、水中力サ比重が0.012未満だと、繊維強度が強くなり過ぎ、集積体をシート状に成形する際、解綿が不均一になるため、シート状成形体の厚みにムラができ、ハニカム等の保持力が不十分となる。集積体の水中力サ比重の調整は、後述される本発明の集積体の製造方法において、紡糸原液の粘度とその1孔あたりの供給・吐出量、中空円盤の周速、前駆体繊維の焼成条

件の一又は二以上を制御することによって行うことができる。

次に、本発明の集積体の製造方法について説明する。

まず、アルミナ分として透過率80%以上のオキシ塩化アルミニウム水溶液、シリカ分として透過率75%以上のシリカゾルを用い、その成分割合がアルミナが好ましくは74~86質量%、特に好ましくは77~82質量%であり、シリカが好ましくは26~14質量%、特に好ましくは22~18質量%となるように両者を混合し、さらに紡糸助剤を添加して、粘度が好ましくは1000~8000 mPa・sの紡糸原液を調製する。紡糸助剤は、アルミナ、シリカ成分を含む溶液に粘度を与え、粘性を持たせるものであり、例えば、ポリビニルアルコール、でんぷん、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール等が用いられる。

オキシ塩化アルミニウムの透過率が80%未満、又はシリカゾルの透過率が75%未満であると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって、保持材の緩衝機能の劣化が起こりやすくなるほか、紡糸原液のゲル化が起き、また集積体を構成している無機質短繊維中に粗大な結晶が多く含まれることになり、水中かさ比重が著しく大きくなる。また、所望の鉱物組成にする際の焼成温度が非常に不安定になり、温度制御が困難になる。透過率は、吸光光度法により測定される。

また、紡糸原液の粘度が1000 mPa・s未満では紡糸性が劣り、ショット発生の原因となり、8000 mPa・sを超えると、無機質短繊維の平均繊維径が著しく太くなり、しかも水中かさ比重も大きくなる。好ましい紡糸原液の粘度は、1500~6000 mPa・sである。

次いで、この紡糸原液を、円周面に直径0.1~0.3 mmの孔を複数個設けられた中空円盤内に、1孔あたり8~20 ml/h rで供給し、そこから吐出させることによって繊維化させる。この繊維化には、中空円盤を周速30~80 m/secで回転させることによって行われる。1孔あたりの供給・吐出量は、中空円盤に供給される紡糸原液の1時間あたりの供給量を、中空円盤の円周面上に設けられた孔数で割ることで算出される。

ここで、上記孔の直径が0.1~0.3 mmの範囲を超えると所望の繊維径とすることが困難となり、また紡糸性が劣りショット発生の原因となる。好ましい孔の直径は0.2~0.28 mmである。また、1孔あたりの供給量が8 ml/

h r 未満であるか、回転円盤の周速が 30 m/s 未満であると、紡糸性が劣ってショット発生の原因となり、また1孔あたりの供給量が 20 ml/h r を超えると無機質短繊維の平均繊維径が著しく太くなり、また水中力サ比重も大きくなる。一方、回転円盤の周速が 80 m/s を超えると、繊維が必要以上に細くなると共に、操業上の困難性も伴いやすくなる。1孔あたりの供給量は好ましくは $10 \sim 18 \text{ ml/h r}$ であり、また、回転円盤の周速は好ましくは $40 \sim 60 \text{ m/s}$ である。孔数は、好ましくは200個以上、特に好ましくは500個以上であることが生産性の点で好適である。

孔から飛び出した液糸は、乾燥されながら集綿室で集積されて前駆体繊維となり、その後焼成されて本発明の集積体となる。乾燥は $150 \sim 600^\circ\text{C}$ の熱風により行うことが好ましい。集積は、空気中に浮遊している液糸の乾燥物を集綿室の下方から吸引することによって行うことができる。

焼成は、前駆体繊維をローラーハウス炉やウォーキングビーム炉等の連続炉を用い、大気雰囲気下で行われる。まず、連続炉の前半部において、炉内風速が好ましくは $1 \sim 5 \text{ m/s}$ の条件下で、室温から $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ までを好ましくは $10 \sim 20^\circ\text{C/min}$ で昇温し、これによって主として前駆体繊維の水分、塩素、紡糸助剤等を除去した後、続けて連続炉の後半部において、最高温度 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ までを好ましくは $20 \sim 30^\circ\text{C/min}$ で昇温し、この最高温度で好ましくは15～30分間保持することによって行われる。

ここで、炉内風速が 1 m/s 未満だと、除去された塩素や紡糸助剤中の有機成分等が炉内に滞留し、繊維物性に悪影響を与え、炉内風速が 5 m/s を超えると、炉内の温度制御が困難になる。また、連続炉前半部の焼成温度が 800°C 未満だと、紡糸助剤中に含まれる有機成分が完全に除去されず、その後の連続炉後半部において最高温度で焼成すると比表面積や水中力サ比重が著しく悪くなる。また、前半部の焼成温度が 1000°C 以上だと、連続炉前半部の炉長を必要以上に長くする必要がある。一方、連続炉前半部の昇温速度が 10°C/min 未満だと、所望とする温度を達成するには連続炉前半部の炉長を必要以上に長くする必要があり、また昇温速度が 30°C/min を超えると、急激な加熱により前駆体中の有機成分が発火し、比表面積や水中力サ比重を著しく悪化させる。

さらに、連続炉後半部の最高温度が $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲を超えると、

ムライトを所望の結晶化度にするのが困難になる。また、連続炉後半部の昇温速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満だと、所望とする温度を達成するには連続炉後半部の炉長を必要以上に長くする必要があり、昇温速度が $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ を超えると、急激な加熱により集積体の厚さ方向にムライトの結晶化度のムラができる恐れがある。一方、最高温度における保持時間が15分未満だと、集積体の厚さ方向にムライトの結晶化度のムラができる恐れがあり、30分を超えると連続炉後半部の炉長を必要以上に長くする必要がある。

本発明の保持材について説明する。本発明の保持材は、本発明の集積体が有する空隙部に有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなるものである。これによって、有機質バインダーによって拘束されていた集積体が、使用中の加熱による有機質バインダーの焼失によって解かれ、集積体が厚み方向に膨張して反発圧力を発生する。この反発圧力によって、DPFのハニカムや、触媒コンバータの触媒担体等を保持し、ハニカムや触媒担体等のずれ、脱落破損等を軽減させることができる。

有機質バインダーを集積体の空隙部に含有、又は存在させるには、抄造法が好ましい。抄造法では、丸網抄造機、長網抄造機等の連続抄造設備を用いる方法、抄造ボックスにスラリーを流し込むバッチ抄造法式、スラリーから平網で漉き上げる方式等を採用することができる。この際の有機質バインダーの混合は、予め無機短繊維と有機質バインダーを所定量混ぜてスラリーを抄造するか、無機短繊維のみのスラリーを抄造しケーキとした後、その上方から有機質バインダーを含む溶液をスプレーし下方より吸引するか、又はその両者を併用することなどによって行うことができる。

ケーキの乾燥は、乾燥後の所望の厚みの40～100%に相当するクリアランスで保持して圧縮力をかけながら行うことが好ましい。バッチ式では、2枚の穴あき板の間に抄造ケーキと一定の板間隔を確保するためのライナーを挟み込み、乾燥機中で乾燥する方法など、連続式では、トンネル型乾燥機内に一定間隔で上下ローラーを設置し、この間に抄造ケーキを通して乾燥する方法など、が採用される。

有機質バインダーの含有量は、好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは3～6質量%であることが好ましい。これによって、触媒コンバータやDPF

等が自動車の排気ガス等によって有機質バインダーが燃焼・焼失した際、保持材の厚み方向に膨張し、集積体の反発圧力が容易に発現する。有機質バインダーの含有量が0.5質量%未満ではこの効果が小さく、また10質量%を超えると、有機質バインダーは不完全燃焼の状態で焼失して、還元性ガスが発生し、自動車の排気系に設置されている各種センサー類の誤作動を起こさせる恐れがあるので、別途対応が必要となる。

有機質バインダーとしては、好ましくは700℃以下、特に好ましくは200～500℃の温度で焼失し、しかも集積体の反発圧力を抑え込むような粘着力を有するものが好ましい。例示すれば、アクリルエマルジョン、アクリルスチレンエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニル・ベオバエマルジョン、EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合体）エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル・塩化ビニルエマルジョン、酢酸ビニル・アクリルエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、塩化ビニルラテックス、エチレン・塩化ビニルラテックス、塩化ビニリデンラテックス、ポリスチレンエマルジョン、ウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、エポキシエマルジョン、天然ゴムラテックス、ポリブタジエンラテックス、SBR（スチレン・ブタジエン系共重合体）ラテックス、NBR（アクリルニトリル・ブタジエン系共重合体）ラテックス、MBR（メチルメタクリレート・ブタジエン系共重合体）ラテックス、VP（2-ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン系共重合体）ラテックス、クロロプレンラテックス、IR（イソプレンゴム）ラテックス、ポリビニルアルコール、でんぷん等である。好ましくは、アクリルエマルジョン、変性アクリル系のエマルジョン、NBRラテックスであり、粘着力が高く、組み付け時の保持材の柔軟性も確保することができる。

なお、抄造スラリーは、無機質短繊維と媒体を混合し流動化させることによって調製される。媒体としては、水、有機媒体又はその両方が用いられる。有機媒体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、アセトン、クロロホルム等の脂肪族系溶剤、テトラヒドロフラン等の複素環状系溶剤などが使用される。スラリー濃度、すなわちスラリー中の無機質短繊維の含有割合は、好ましくは0.025～0.7質量%、特に好ましくは0.2～0.5質量%であるこ

とが好適である。スラリー濃度が低すぎると生産性が悪くなり、高すぎるとスラリー中の繊維の分散が悪くなる。スラリー濃度がこの範囲にある場合、スラリー中の繊維の分散が良好となるため、保持材の各部における繊維量が均一となる。

本発明の保持材は、触媒コンバータの触媒担体の固定用保持材、DPFのハニカムの固定用保持材はもとより、高温耐火物用の目地材等としても使用することができる。

実施例

以下、実施例、比較例を挙げてさらに具体的に本発明を説明する。

実施例1～3、比較例1、2

アルミナ分として透過率90%のオキシ塩化アルミニウム水溶液、シリカ分として透過率90%のシリカゾルを用い、アルミナ70～98質量%、シリカ30～2質量%（両者の合計100質量%）となるように両者を混合し、さらに紡糸助剤としてポリビニルアルコールを添加して、粘度5000 mPa・sの紡糸原液を調製した。

この紡糸原液を、円周面に直径0.25 mmの孔を300個設けた直径150 mmの中空円盤内に、1孔あたり15 ml/h rで供給し、この円盤を周速50 m/secで回転させることにより紡糸原液を繊維化（液糸）し、300℃の熱風により乾燥させながら集綿室の下部より吸引して集積し、前駆体繊維を製造した。その後、これを、ローラーハウス炉の前半部において、風速3 m/secの条件下で、室温から900℃まで15℃/minで昇温し、続いて連続炉後半部において、最高温度1250℃まで25℃/minで昇温した後、最高温度で20分間保持して焼成を行い、表1に示される集積体を製造し、縦25 mm×横25 mmに切断した。

なお、耐風蝕性の評価として水中カサ比重測定を行い、使用した攪拌機はSHIBATA社製、商品名PROMIX PR-1200（4枚羽、翼径75 mm）である。また、鉍物組成の残部が、アルミナ、シリカに由来するスピネル型化合物、中間アルミナ、結晶性の低いシリカ鉍物、非晶質等の一種又は二種以上であることを、CuK α 線によるX線回折によって確認された。

次いで、この切断した集積体650 gに水129 kgを加え、低速の攪拌を行って、無機質短繊維濃度0.5質量%のスラリーを調製し、その全量を底面網部

の寸法が900mm×600mmの抄造ボックスに流し込み、底面網の下方より吸引により水を抜き抄造ケーキを製造した。吸引を続けながら、ケーキの上方より有機質バインダーとして、NBRラテックス（日本ゼオン社製商品名「Nipoll 312」）をスプレーし、ケーキ全体に染みこませた。

その後、これを2枚のステンレス製パンチングプレート（寸法：950mm×650mm×5mm、穴径：3mm、穴ピッチ：6mmの並列開き）の間に挟み、両側からクランプで押さえつけて抄造ケーキの厚みを6mmに固定したまま熱風乾燥機にて100℃で3時間乾燥して保持材を作製した。NBRラテックスの含有率は、NBR純分で6質量%であった。

得られた保持材の性能評価をするため、電気炉にて700℃で焼成しバインダーを除去し、圧縮嵩密度（G. B. D）が0.15g/cm³、0.30g/cm³、0.45g/cm³となるように圧縮し、室温で圧縮保持0時間後における反発圧力、室温で圧縮保持20時間後における反発圧力、1000℃の加熱下で圧縮保持20時間経過後の反発圧力を、圧縮試験機（エー・アンド・デイ社製「RTC-1210A」）を用いて測定した。さらに、それらの結果をもとに、1000℃の加熱下圧縮保持で10年経過後の推定反発圧力を累乗近似式から算出した。それらの結果を表1に示す。

なお、表の保持材A～D欄に記載の反発圧力は次のとおりである。

A：室温下、各G. B. Dの圧縮保持で0時間経過した値

B：室温下、各G. B. Dの圧縮保持で20時間経過した値

C：1000℃の加熱下、各G. B. Dの圧縮保持で20時間経過した値

D：1000℃の加熱下、各G. B. Dの圧縮保持で10年間経過した推定値

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)		90			
シリカゾルの透過率 (%)		90			
原液粘度 (mPa・s)		5000			
孔径 (mm)		0.25			
中空円盤の周速 (m/sec)		50			
一孔あたりの供給量 (ml/hr)		15			
炉内風速 (m/sec)		3			
炉前半部の最高温度 (°C)		900			
炉前半部の昇温速度 (°C/min)		15			
炉後半部の最高温度 (°C)		1250			
炉後半部の昇温速度 (°C/min)		25			
最高温度保持時間 (min)		20			

製造条件

表 1 続き-1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
化学組成	アルミナ (質量%)	74	80	86	70	98
	シリカ (質量%)	26	20	14	30	2
	珪物組成 ムライト (質量%)	35	30	25	40	10
集 比表面積 (m ² /g)		2.8	3.0	3.4	2.5	37.2
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		2.9	3.0	3.0	2.9	3.2
体 繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)		1.8~	2.2~	2.0~	2.0~	2.0~
		8.9	9.3	9.3	9.5	9.4
		8.0	8.4	8.1	8.2	8.1
回収量 (質量%)	流量: 0.50 (l/min)	0.54	0.60	0.62	0.65	0.41
	流量: 1.38 (l/min)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	流量: 5.54 (l/min)	0.0135	0.0150	0.0180	0.0125	0.0350
水中カサ比重		0.0135	0.0150	0.0180	0.0125	0.0350

表 1 続き - 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	
保持材	A	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	50	48	40	60	20
		A G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	380	370	340	420	200
		G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	910	900	870	960	660
	B	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	32	36	34	20	16
		B G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	315	325	330	210	170
		G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	770	800	790	580	520
	C	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	24	28	26	6	10
		C G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	225	250	240	50	60
		G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	485	500	500	200	185
	D	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	16	22	20	1	5
		D G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	160	205	210	18	23
		G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	305	355	340	70	60

実施例 4、比較例 3～5

透過率 70～80% のオキシ塩化アルミニウム水溶液と透過率 65～75% のシリカゾルを、アルミナ 80 質量%、シリカ 20 質量% となるように混合した以外は、実施例 1 と同条件で操作を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	80	70	80	70
シリカゾルの透過率 (%)	75	75	65	65
原液粘度 (mPa・s)	5000			
孔径 (mm)	0.25			
中空円盤の周速 (m/sec)	50			
一孔あたりの供給量 (ml/hr)	15			
炉内風速 (m/sec)	3			
炉前半部の最高温度 (℃)	900			
炉前半部の昇温速度 (℃/min)	15			
炉後半部の最高温度 (℃)	1250			
炉後半部の昇温速度 (℃/min)	25			
最高温度保持時間 (min)	20			

製造条件

表 2 続きー 1

		実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
化学組成	アルミナ (質量%)	80	80	80	80
	シリカ (質量%)	20	20	20	20
	珪物組成 ムライト (質量%)	30	20	20	10
比表面積 (m ² /g)		3.1	5.2	5.8	5.6
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		3.6	3.2	3.5	3.0
繊維全本数の 99% の繊維径範囲 (μm)	回収量	1.8~	2.6~	1.5~	2.7~
	(質量)	8.0	9.6	8.1	9.6
	(%)	7.8	23.8	22.0	27.0
水中カサ比重	流量: 0.50 (l/min)	0.46	8.75	8.54	10.85
	流量: 1.38 (l/min)	0.01	1.25	1.30	1.45
	流量: 5.54 (l/min)	0.0125	0.0365	0.0375	0.0375

表 2 続き-2

		実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
保持 反発圧力 材 (kPa)	A	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	18	16	14
		G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	195	200	175
		G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	680	690	660
	B	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	14	12	10
		G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	180	175	155
		G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	560	555	535
	C	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	8	8	8
		G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	40	45	30
		G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	95	95	65
	D	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	5	5	2
		G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	20	20	16
		G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	25	25	20

実施例 5～12、比較例 6～13

透過率 90% のオキシ塩化アルミニウム水溶液と透過率 90% のシリカゾルを、アルミナ 80 質量%、シリカ 20 質量% となるように混合し、粘度 300～25000 mPa・s、孔の直径 0.05～1.0 mm、1 孔あたりの供給量 4～40 ml/min、中空円盤の周速 10～90 m/sec とした以外は、実施例 1 と同条件で操作を行った。結果を表 3、表 4 に示す。

表 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	90							
シリカゾルの透過率 (%)	90							
原液粘度 (mPa・s)	1000	8000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
孔径 (mm)	0.25	0.25	0.1	0.3	0.25	0.25	0.25	0.25
中空円盤の周速 (m/sec)	50	50	50	50	50	50	30	80
一孔あたりの供給量 (ml/hr)	15	15	15	15	8	20	15	15
炉内風速 (m/sec)	3							
炉前半部の最高温度 (℃)	900							
炉前半部の昇温速度 (℃/min)	15							
炉後半部の最高温度 (℃)	1250							
炉後半部の昇温速度 (℃/min)	25							
最高温度保持時間 (min)	20							

製 造 条 件

表 3 続き - 1

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
化学組成	アルミナ (質量%)	80	80	80	80	80	80	80	80
	シリカ (質量%)	20	20	20	20	20	20	20	20
	鉍物組成 ムライト (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30
比表面積 (m^2/g)		3.1	3.2	2.8	3.3	3.2	3.0	3.0	3.1
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		2.6	4.6	2.5	6.0	2.2	6.5	4.2	2.4
繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)		1.8~	2.6~	1.5~	2.7~	1.8~	2.9~	2.5~	1.7~
		8.0	9.6	8.1	9.6	7.0	9.6	9.7	8.1
回収量	流量: 0.50 (l/min)	7.8	8.8	8.0	9.0	7.3	9.2	9.0	7.3
(質量%)	流量: 1.38 (l/min)	0.46	0.75	0.54	0.85	0.44	0.87	0.68	0.54
	流量: 5.54 (l/min)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
水中カザ比重		0.0125	0.0215	0.0135	0.0225	0.0125	0.0230	0.0205	0.0135

表 3 続き - 2

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
		G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)
保 持 反発圧力 (kPa)	A	360	345	355	340	355	335	345	350
	B	305	305	310	305	315	300	305	310
	C	480	470	480	465	485	460	470	480
材	D	180	175	165	170	170	165	165	160
	E	300	305	310	305	330	300	310	320
	F	20	20	17	20	20	20	20	15

表 4

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	90							
シリカゾルの透過率 (%)	90							
原液粘度 (mPa・s)	300	25000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
孔径 (mm)	0.25	0.25	0.05	1.0	0.25	0.25	0.25	0.25
中空円盤の周速 (m/sec)	40	40	40	40	40	40	10	90
一孔あたりの供給量 (ml/hr)	15	15	15	15	4	40	15	15
炉内風速 (m/sec)	3							
炉前半部の最高温度 (℃)	900							
炉前半部の昇温速度 (℃/min)	15							
炉後半部の最高温度 (℃)	1250							
炉後半部の昇温速度 (℃/min)	25							
最高温度保持時間 (min)	20							

製造条件

表 4 続き - 1

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
化学組成	アルミナ (質量%)	80	80	80	80	80	80	80	80
	シリカ (質量%)	20	20	20	20	20	20	20	20
	ムライト (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30
比表面積 (m ² /g)		2.9	3.8	2.9	3.2	2.8	3.6	3.6	3.0
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		1.4	14.2	1.2	10.0	1.8	12.4	10.6	1.4
繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)		1.0~	8.3~	0.4~	6.3~	0.6~	7.7~	7.0~	0.6~
		5.0	23.0	3.3	18.0	3.7	22.1	17.2	3.6
		15.00	24.8	5.4	24.0	23.0	26.0	19.2	4.4
回収量 (質量%)	流量: 0.50 (l/min)	4.05	8.45	0.26	8.05	9.20	9.40	8.20	0.26
	流量: 5.54 (l/min)	2.50	1.55	0.01	1.55	1.65	1.65	1.50	0.01

集 積 体

表 4 続き - 2

保 持 反 発 圧 力 (kPa)	材	比較例										
		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13			
A	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	22	18	20	20	22	20	20	20			
	G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	200	195	210	195	225	210	215	210			
	G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	700	690	700	690	705	680	705	710			
B	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	18	16	16	16	18	18	14	18			
	G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	180	185	195	185	180	185	185	185			
	G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	565	565	580	570	575	540	555	560			
C	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	12	8	12	10	12	10	12	10			
	G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	60	40	66	56	60	60	65	56			
	G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	120	90	135	120	125	105	115	120			
D	G.B.D=0. 15 (g/cm ³)	10	5	12	8	5	5	5	5			
	G.B.D=0. 30 (g/cm ³)	20	20	30	24	22	25	20	16			
	G.B.D=0. 45 (g/cm ³)	45	25	44	32	30	35	34	30			

実施例 13～18、比較例 14～19

透過率 90% のオキシ塩化アルミニウム水溶液と透過率 90% のシリカゾルとを、アルミナ 80 質量%、シリカ 20 質量% となるように混合し、連続炉前半部の焼成条件を、風速 0～10 m/sec、室温から 700～1100℃ まで 5～30℃/min で昇温した以外は、実施例 1 と同条件で操作を行った。結果を表 5、表 6 に示す。

表 5

	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	9 0					
シリカゾルの透過率 (%)	9 0					
原液粘度 (mPa・s)	5 0 0 0					
孔径 (mm)	0. 2 5					
中空円盤の周速 (m/sec)	5 0					
一孔あたりの供給量 (ml/hr)	1 5					
炉内風速 (m/sec)	1	5	3	3	3	3
炉前半部の最高温度 (℃)	9 0 0	9 0 0	8 0 0	1 0 0 0	9 0 0	9 0 0
炉前半部の昇温速度 (℃/min)	1 5	1 5	1 5	1 5	1 0	2 0
炉後半部の最高温度 (℃)	1 2 5 0					
炉後半部昇温速度 (℃/min)	2 5					
最高温度保持時間 (min)	2 0					

製 造 条 件

表 5 続きー 1

		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8
化学組成	アルミナ (質量%)	80	80	80	80	80	80
	シリカ (質量%)	20	20	20	20	20	20
	鉱物組成 ムライト (質量%)	30	30	30	30	30	30
比表面積 (m ² /g)		3.2	2.9	3.8	3.1	3.0	3.8
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		3.1	3.2	3.2	3.1	3.0	3.2
繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)		2.0~	2.2~	2.0~	2.4~	1.7~	2.2~
		9.0	9.4	9.2	9.2	8.8	9.8
		8.2	8.6	8.2	8.6	8.2	8.0
回収量	流量: 0.50 (l/min)	0.58	0.61	0.64	0.64	0.75	0.60
(質量%)	流量: 1.38 (l/min)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	流量: 5.54 (l/min)	0.0145	0.0150	0.0180	0.0150	0.0185	0.0190
水中カサ比重							

集積体

表 5 続き - 2

保 持 材	反発圧力 (kPa)	実施例 1 3						実施例 1 7	実施例 1 8
		G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6		
A		46	360	900	46	42	40	42	38
					365	345	330	355	320
					890	890	880	875	860
B		30	315	775	34	30	30	30	26
					320	310	300	315	220
					800	770	760	775	600
C		26	245	490	24	24	24	22	24
					245	230	235	210	240
					495	485	475	470	480
D		20	200	320	22	20	20	20	22
					195	185	185	180	190
					320	315	300	315	315

表 6

	比較例 1 4 比較例 1 5 比較例 1 6 比較例 1 7 比較例 1 8 比較例 1 9							
オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	9 0							
シリカゾルの透過率 (%)	9 0							
原液粘度 (mPa・s)	5 0 0 0							
孔径 (mm)	0. 2 5							
中空円盤の周速 (m/sec)	5 0							
一孔あたりの供給量 (ml/hr)	1 5							
炉内風速 (m/sec)	0	1 0	3	3	3	3	3	3
炉前半部の最高温度 (℃)	9 0 0	9 0 0	7 0 0	1 1 0 0	9 0 0	9 0 0	9 0 0	9 0 0
炉前半部の昇温速度 (℃/min)	1 5	1 5	1 5	1 5	5	5	3 0	3 0
炉後半部の最高温度 (℃)	1 2 5 0							
炉後半部の昇温速度 (℃/min)	2 5							
最高温度保持時間 (min)	2 0							

製 造 条 件

表 6 続き-1

		比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
化学組成	アルミナ (質量%)	80		80			80
	シリカ (質量%)	20	900℃ま	20	連続炉前半	連続炉前半	20
鉱物組成	ムライト (質量%)	30	で連続炉前	30	部の炉長が	部の炉長が	30
比表面積	(m^2/g)	14.3	半部の温度	39.6	足りないので、製造中止	足りないので、製造中止	62.3
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		3.1	があがらな	3.0	で、製造中止	で、製造中止	3.1
	繊維全本数の99%の繊維径範囲	1.9~	いため、製	2.0~	する	する	2.4~
	(μm)	9.0	造中止する	9.4			9.8
回収量	流量: 0.50 (1/min)	25.8		8.2			24.2
(質量%)	流量: 1.38 (1/min)	12.0		0.64			10.6
	流量: 5.54 (1/min)	2.55		0.01			2.60
水中力サ比重		0.0335		0.0380			0.0390

集 積 体

表6 続き-2

		比較例 1 4	比較例 1 5	比較例 1 6	比較例 1 7	比較例 1 8	比較例 1 9
保持反発压力 (kPa)		G. B. D=0. 1 5 (g/cm ³)	2 4		2 4		2 2
	A	G. B. D=0. 3 0 (g/cm ³)	2 0 0		2 0 5		2 2 0
		G. B. D=0. 4 5 (g/cm ³)	6 8 0		6 8 0		6 6 0
		G. B. D=0. 1 5 (g/cm ³)	1 4		1 2		1 6
	B	G. B. D=0. 3 0 (g/cm ³)	1 6 0		1 5 0		1 7 0
		G. B. D=0. 4 5 (g/cm ³)	5 4 0	—	5 2 5	—	5 3 0
		G. B. D=0. 1 5 (g/cm ³)	1 2		1 4		8
	C	G. B. D=0. 3 0 (g/cm ³)	5 5		6 0		6 0
		G. B. D=0. 4 5 (g/cm ³)	1 1 0		1 1 5		1 2 0
		G. B. D=0. 1 5 (g/cm ³)	8		1 0		4
	D	G. B. D=0. 3 0 (g/cm ³)	2 5		3 0		2 0
		G. B. D=0. 4 5 (g/cm ³)	6 0		7 0		5 0

実施例 19～24、比較例 20～25

透過率 90% のオキシ塩化アルミニウム水溶液と透過率 90% のシリカゾルとを、アルミナ 80 質量%、シリカ 20 質量% となるように混合し、連続炉後半部の焼成条件を、最高温度 1100℃～1400℃まで 10～40℃/min で昇温し、最高温度で 5～60 min 保持した以外は、実施例 1 と同条件で操作を行った。結果を表 7、表 8 に示す。

表 7

製 造 条 件	実施例 1 9		実施例 2 0		実施例 2 1		実施例 2 2		実施例 2 3		実施 2 4	
	オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)											
	9 0											
	シリカゾルの透過率 (%)											
	9 0											
	原液粘度 (mPa・s)											
	5 0 0 0											
	孔径 (mm)											
	0. 2 5											
	中空円盤の周速 (m/sec)											
	5 0											
一孔あたりの供給量 (ml/hr)												
1 5												
炉内風速 (m/sec)												
3												
炉前半部の最高温度 (℃)												
9 0 0												
炉前半部の昇温速度 (℃/min)												
1 5												
炉後半部の最高温度 (℃)		1 2 0 0	1 3 0 0	1 2 5 0	1 2 5 0	1 2 5 0	1 2 5 0					
炉後半部の昇温速度 (℃/min)		2 5	2 5	2 0	3 0	2 5	2 5					
最高温度保持時間 (min)		2 0	2 0	2 0	2 0	1 5	3 0					

製 造 条 件

表 7 続き - 1

		実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
化学組成	アルミナ (質量%)	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
	シリカ (質量%)	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
鉱物組成	ムライト (質量%)	1 5	6 0	3 0	3 0	3 0	3 0
比表面積 (m^2/g)		5. 8	2. 4	3. 0	3. 2	3. 0	3. 8
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		3. 1	3. 2	3. 0	3. 1	3. 1	3. 2
繊維全本数の 9 9 % の繊維径範囲 (μm)		2. 0 ~ 9. 0	2. 2 ~ 9. 4	2. 2 ~ 9. 2	2. 4 ~ 9. 0	1. 7 ~ 8. 8	2. 2 ~ 9. 8
回収量	流量 : 0. 5 0 (l/min)	8. 2	8. 6	8. 0	8. 6	8. 0	8. 0
(質量%)	流量 : 1. 3 8 (l/min)	0. 5 8	0. 6 1	0. 6 4	0. 6 6	0. 7 0	0. 6 0
	流量 : 5. 5 4 (l/min)	0. 0 1	0. 0 1	0. 0 1	0. 0 1	0. 0 1	0. 0 1
水中力サ比重		0. 0 1 3 5	0. 0 2 0 0	0. 0 1 5 5	0. 0 1 5 0	0. 0 1 5 5	0. 0 1 6 0

集積体

表 7 続き - 2

保 持 材	反発圧力 (kPa)						
		実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
A	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	50	40	42	40	40	38
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	400	355	340	330	355	320
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	920	870	890	885	870	860
B	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	30	32	30	30	30	26
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	315	310	315	310	315	220
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	785	795	775	760	775	605
C	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	30	24	24	24	22	24
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	275	240	235	240	210	240
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	520	475	485	475	475	480
D	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	20	22	20	20	20	22
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	195	205	190	185	180	190
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	310	325	315	300	315	310

8 表

		比較例 2 0	比較例 2 1	比較例 2 2	比較例 2 3	比較例 2 4	比較例 2 5
製 造 条 件	オキシ塩化アルミニウムの透過率 (%)	9 0					
	シリカゾルの透過率 (%)	9 0					
	原液粘度 (mPa・s)	5 0 0 0					
	孔径 (mm)	0. 2 5					
	中空円盤の周速 (m/sec)	5 0					
	一孔あたりの供給量 (ml/h r)	1 5					
	炉内風速 (m/sec)	3					
	炉前半部の最高温度 (℃)	9 0 0					
	炉前半部の昇温速度 (℃/min)	1 5					
	炉後半部の最高温度 (℃)	1 1 0 0	1 4 0 0	1 2 5 0	1 2 5 0	1 2 5 0	1 2 5 0
炉後半部の昇温速度 (℃/min)	2 5	2 5	1 0	4 0	2 5	2 5	
最高温度保持時間 (min)	2 0	2 0	2 0	2 0	5	6 0	

表 8 続き - 1

		比較例 2 0	比較例 2 1	比較例 2 2	比較例 2 3	比較例 2 4	比較例 2 5	
集 積 体	化学組成	アルミナ (質量%)	8 0	連続炉後半 部の炉長が 足りないの で、製造中止 する	集積体の厚 み方向に、ム ライト結晶 化度のバラ ツキが顕著 なため、測定 せず	集積体の厚 み方向に、ム ライト結晶 化度のバラ ツキが顕著 なため、測定 せず	連続炉後半 部の炉長が 足りないの で、製造中止 する	
		シリカ (質量%)	2 0					2 0
	鉱物組成	ムライト (質量%)	0					7 0
	比表面積	(m^2/g)	5 4. 3					2. 4
無機質短繊維の平均繊維径 (μm)		3. 1	3. 0					
繊維全本数の 9 9 % の繊維径範囲 (μm)		1. 9 ~ 9. 0	1. 8 ~ 9. 2					
集 積 体	回収量	流量 : 0. 5 0 (1/min)	7. 8	7. 8				
	(質量%)	流量 : 1. 3 8 (1/min)	0. 5 0	0. 5 0				
		流量 : 5. 5 4 (1/min)	0. 0 1	0. 0 1				
水中力サ比重		0. 0 1 1 0	0. 0 3 7 5					

集 積 体

表 8 続き - 2

保 持 材	反発圧力 (kPa)					
		比較例 2 0	比較例 2 1	比較例 2 2	比較例 2 3	比較例 2 4
A	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	60	22			
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	435	200			
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	970	685			
B	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	22	16			
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	260	185			
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	540	560			
C	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	10	12			
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	50	50			
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	110	100			
D	G. B. D=0. 15 (g/cm ³)	8	6			
	G. B. D=0. 30 (g/cm ³)	20	22			
	G. B. D=0. 45 (g/cm ³)	60	54			

上記の表1～表8より、本発明の実施例の集積体とそれを用いて製造された保持材は、比較例と比べて、排気ガスによる耐風蝕性にも優れることがわかる。また、室温での圧縮保持で20時間経過後はもとより、1000℃加熱下で圧縮保持20時間経過後の反発圧力低下の抑制効果が大きく（繊維劣化が小さい）なることがわかる。さらに、1000℃加熱下で圧縮保持10年経過後の推定反発圧力を比べてみると、比較例では繊維劣化により、ほとんど反発圧力を有していない（ハニカムを十分な反発圧力を持って保持することができず、その部分から排気ガスがリークする恐れがある）のに対し、本発明の保持材は、反発圧力低下の抑制効果が大きいことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、1000℃程度の加熱下で長期の圧縮保持でも繊維劣化の小さい集積体と、それを用いた触媒コンバータの触媒担体の保持材や、DPFのハニカムの保持材等が提供される。また、本発明の集積体の製造方法によれば、上記特性を有する集積体を容易に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 無機質短繊維の集積体であって、その比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつその99%以上(100%を含む)の本数が繊維径 $1.5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の無機質短繊維からなり、しかも該無機質短繊維の化学組成がアルミナ成分74~86質量%で、シリカ成分26~14質量%であり、鉍物組成がムライト15~60質量%であり、平均繊維径が $2\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする保持材用無機質短繊維集積体。
2. 集積体50gを直径80mm×深さ150mmのステンレス製円筒容器に入れ、その上面から圧力をかけていき、20MPaに達したら解放して、圧碎された無機質短繊維集積体の水簸分級を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量 0.50 l/min のときが10質量%以下、流量 1.38 l/min のときが5質量%以下、流量 5.54 l/min のときが1質量%以下である請求項1に記載の保持材用無機質短繊維集積体。
3. 集積体5gを400mlの水中で、1000rpmで10min攪拌した後、500mlのメスシリンダーに移し、水を追加して全容積を500mlにしてから30分間静置し、その沈降容積から求めた、繊維強度の指標である水中カサ比重が0.012~0.025である請求項1又は2に記載の保持材用無機質短繊維集積体。
4. 透過率80%以上のオキシ塩化アルミニウム水溶液と、透過率75%以上のシリカゾルと、紡糸助剤とを混合して、アルミナ：シリカの質量比が74~86%：26~14%（両者の合計100%）で、粘度が $1000\sim 8000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の紡糸原液を調製し、これを円周面に直径 $0.10\sim 0.30\text{ mm}$ の孔を複数個設けられてなる中空円盤から、該中空円盤を周速 $30\sim 80\text{ m/sec}$ で回転させつつ、紡糸原液を1孔あたり $8\sim 20\text{ ml/hr}$ で供給・吐出させて繊維化し、それを乾燥・集積・焼成することを特徴とする請求項1、2又は3に記載の保持材用無機質短繊維集積体の製造方法。
5. 焼成が、連続炉を用い、その前半部において、炉内の風速が $1\sim 5\text{ m/sec}$ の条件下で、室温から $800\sim 1000^\circ\text{C}$ まで $10\sim 20^\circ\text{C/min}$ で昇温した後、続けて連続炉の後半部において、最高温度 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ まで20

～30℃/minで昇温し、最高温度で15～30分間保持して行うものである請求項4に記載の保持材用無機質短繊維集積体の製造方法。

6. 請求項1、2又は3に記載の保持材用無機質短繊維集積体の空隙部に、有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなることを特徴とする保持材。

7. 保持材が、自動車排気ガス浄化用触媒コンバータの触媒担体の固定用保持材、又はディーゼルパティキュレートフィルタ用ハニカム体の固定用保持材である請求項6に記載の保持材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H1/42, D04H1/72, D01F9/08, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00, D01F1/00-13/04, F01N3/00-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL D04H1/42, F01N3/28

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-506166 A (Unifrax Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text; Figs. 1 to 7 & WO 99/046028 A1 & EP 1062019 A	1, 6, 7
Y	JP 11-82006 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 March, 1999 (26.03.99), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1, 6, 7
A	JP 60-88162 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 17 May, 1985 (17.05.85), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2003 (03.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-194132 A (Isolite Babcock Taika Kabushiki Kaisha), 28 August, 1986 (28.08.86), Claims; page 3, lower right column, lines 1 to 19; page 5, lower right column, line 1 to page 6, lower left column, line 4 (Family: none)	1-7
A	JP 62-139841 A (Toyota Motor Corp.), 23 June, 1987 (23.06.87), Claims; page 3, lower right column, line 6 to page 4, upper left column, line 7; page 4, lower right column, lines 3 to 16 (Family: none)	1-7
A	JP 62-231019 A (Ibiden Co., Ltd.), 09 October, 1987 (09.10.87), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 7-286514 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	1-7
A	WO 02/33233 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 25 April, 2002 (25.04.02), Full text; Figs. 1 to 4 & JP 2002-129455 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/42, D04H1/72, D01F9/08, F01N3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00Int.Cl⁷ D01F1/00-13/04Int.Cl⁷ F01N3/00-3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D04H1/42 F01N3/28

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-506166 A (ユニフラックス コーポレイション) 2002. 02. 26, 全文, 第1-7図 & WO 99/046028 A1 & EP 1062019 A	1, 6, 7
Y	JP 11-82006 A (電気化学工業株式会社) 1999. 03. 26, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1, 6, 7
A	JP 60-88162 A (三菱化成工業株式会社) 1985. 05. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-194132 A (イソライト・バブコック耐火株式会社) 1986. 08. 28, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第1-19行, 第5頁右下欄 第1行~第6頁左下欄第4行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 62-139841 A (トヨタ自動車株式会社) 1987. 06. 23, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第6行~第4頁左上欄第7行, 第4頁右 下欄第3-16行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 62-231019 A (イビデン株式会社) 1987. 10. 09, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-286514 A (三菱化学株式会社) 1995. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 02/33233 A1 (イビデン株式会社) 2002. 04. 25, 全文, 第1-4図 & JP 2002-129455 A	1-7